

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-175124

(43)Date of publication of application : 11.07.1989

(51)Int.Cl.

H01B 13/00  
// H01B 12/04

(21)Application number : 62-332409

(71)Applicant : FUJIKURA LTD

(22)Date of filing : 28.12.1987

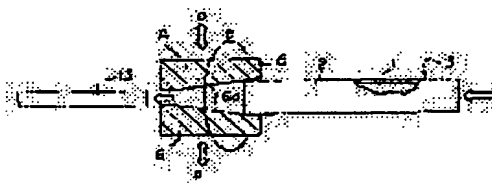
(72)Inventor : YAMAGUCHI TAICHI  
KONO TSUKASA  
IKENO YOSHIMITSU  
SADAKATA NOBUYUKI  
SUGIMOTO MASARU  
AOKI SHINYA  
USUI TOSHIO  
NAKAGAWA MIKIO  
KUME ATSUSHI  
GOTO KENJI

## (54) MANUFACTURE OF OXIDE SUPERCONDUCTING WIRE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To improve the sintering density of a sintered body by peeling a sheath portion from a wire to expose a core then applying the final heat treatment to the core at the specific heat treatment temperature.

CONSTITUTION: The temporary baking processing is applied to a material containing at least one of the oxide superconductor powder and the precursor powder of the oxide superconductor, then a series of processings including the crushing processing, dust molding processing and baking processing are repeated to obtain a sintered body 1. The sintered body 1 is stored in a tube 2 to form a composite body 3, this composite body 3 is applied with the shrinkage processing to form a wire 13. The pipe 2 portion serving as an outside metal sheath is removed from the wire 13 to expose a core portion. The final heat treatment is applied to the exposed core. The final heat treatment temperature is set to the range of 850-920° C. The crystalline grains in the core can be spherically grown, and gaps between crystals can be reduced.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 平1-175124

⑫ Int. Cl.<sup>4</sup>

H 01 B 13/00  
// H 01 B 12/04

識別記号

HCU  
ZAA

庁内整理番号

Z-8832-5E  
8623-5E

⑬ 公開 平成1年(1989)7月11日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 酸化物超電導線材の製造方法

⑮ 特 願 昭62-332409

⑯ 出 願 昭62(1987)12月28日

⑰ 発 明 者	山 口	太 一	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑱ 発 明 者	河 野	宰	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑲ 発 明 者	池 野	義 光	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑳ 発 明 者	定 方	伸 行	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
㉑ 発 明 者	杉 本	優	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
㉒ 発 明 者	青 木	伸 哉	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
㉓ 発 明 者	臼 井	俊 雄	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
㉔ 発 明 者	中 川	三 紀 夫	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
㉕ 出 願 人	藤倉電線株式会社			東京都江東区木場1丁目5番1号
㉖ 代 理 人	弁理士 志賀 正武			外2名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

酸化物超電導線材の製造方法

2. 特許請求の範囲

酸化物超電導体粉末と酸化物超電導体の前駆体粉末のうち少なくとも一方を含む出発材料に仮焼成処理を施したのち、該仮焼成材料に対して粉碎処理と圧粉成形処理と焼成処理からなる一連の処理を繰り返し施して焼結体を得、次いで該焼結体を管体内に収容して複合体とし、該複合体に鍛造による縮径加工を施して該複合体を線材とし、該線材からシース部分を剥いで芯線を露出させたのち、該芯線に対し850℃以上920℃以下の熱処理温度で最終熱処理を施すことを特徴とする酸化物超電導線材の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、例えば超電導マグネットコイルや電力輸送用等に使用可能な酸化物超電導線材の製造

方法に関する。

(従来の技術)

最近に至り、常電導状態から超電導状態へ遷移する臨界温度( $T_c$ )が液体窒素温度以上の値を示す酸化物系の超電導体が種々発見されている。

そして、この種の酸化物超電導体には、例えば一般式  $A-B-Ca-O$  (但し、AはLa, Ce, Yb, Sc, Er等の周期律表Ⅱa族元素の1種以上を示し、BはBa, Sr等の周期律表Ⅱa族元素の1種以上を示す)で示されるものなどがある。

このような超電導体を具備する超電導線材の製造方法としては、例えば前記Ⅱa族元素を含む粉末とⅡa族元素を含む粉末と酸化物粉末を混合した混合粉末に仮焼成処理を施し、次いで該仮焼成粉末を金属管内に充填して複合体とし、該複合体に引拔などによる縮径加工を施して圧粉成形体からなる芯線を有する線材としたのち、該線材に最終熱処理を施じて線材内の芯線中で各元素を固相反応させて芯線を焼結体とし、該焼結体に超電導物質を生成させることによって超電導線材を得る

方法などが知られている。

この製造方法は、縮径加工により線材内の芯線の圧密度を向上させたうえで、最終熱処理により焼結体の焼結密度も向上させ、焼結体中の結晶粒間の隙間をなくし、焼結体に高い臨界電流密度値を示す超電導物質を生成させることを意図したものである。これは、最終熱処理における熱処理温度を低い温度 $T_1$ に設定した場合よりも高い温度 $T_2(>T_1)$ に設定した場合の方が焼結体の焼結密度を向上させることができるという考えに基づいてなされており、従来、最終熱処理の上限温度は1000℃程度とされていた。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、上記の方法では、最終熱処理の熱処理温度を1000℃近傍の高い温度に設定した場合、焼結体中の結晶粒が大きく成長する一方、結晶粒の粒形が柱状になり易いため、結晶間の隙間が多くなり、焼結体の焼結密度を向上させることができない問題があった。

(問題点を解決するための手段)

し、該線材からシース部分を剥いで芯線を出させたのち、該芯線に対し850℃以上920℃以下の熱処理温度で最終熱処理を施すことを特徴とするものである。

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明では、まず出発材料を調製する。この出発材料としては、酸化物超電導体粉末あるいは酸化物超電導体の前駆体粉末が用いられる。

上記の酸化物超電導体粉末としては、A-B-C-D系(ただしAは、Y, Sc, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luなどの周期律表Ⅱa族元素のうち1種あるいは2種以上を示し、BはSr, Ba, Ca, Be, Mg, Raなどの周期律表Ⅱa族元素のうち1種あるいは2種以上を示し、CはCu, Ag, Auの周期律表Ⅰb族元素とNbのうちCuあるいはCuを含む2種以上を示し、DはO, S, Se, Te, Poなどの周期律表Ⅵb族元素およびF, Cl, Br等の周期律表Ⅶb族元素のうちOあるいはOを含む2種以上を示す)の酸化物超電導体の粉末が用いられる。

本発明者らは、上記の問題点を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、最終熱処理の熱処理温度の上限を920℃とすることにより、焼結体の焼結密度を十分に向上させることができることを見出した。すなわち、熱処理温度を920℃以下に設定すると、焼結体中の結晶粒が大きく成長する一方、結晶粒の粒形が球状となるから、結晶間の隙間が少なくでき、高い焼結密度の焼結体を得ることができる。また、920℃を越える温度で最終熱処理すると、焼結体中の結晶粒が柱状となり易くなるため、結晶間の隙間を少なくできず、焼結体の焼結密度を向上させることができない。

本発明は、上記の検討結果を踏まえてなされたもので、酸化物超電導体粉末と酸化物超電導体の前駆体粉末のうち少なくとも一方を含む出発材料に仮焼成処理を施したのち、該仮焼成材料に対して粉碎処理と圧粉成形処理と焼成処理からなる一連の処理を繰り返し施して焼結体を得、次いで該焼結体を管体内に収容して複合体とし、該複合体に鍛造による縮径加工を施して該複合体を線材と

また、酸化物超電導体の前駆体粉末としては、酸化物超電導体を構成する元素を含む材料混合粉末あるいはこの材料混合粉末と上記酸化物超電導体粉末との混合粉末が用いられる。上記の材料混合粉末には、周期律表Ⅱa族元素を含む粉末と周期律表Ⅱa族元素を含む粉末と酸化物粉末等からなる混合粉末あるいはこの混合粉末を仮焼した粉末、またはこの仮焼粉末と上記混合粉末とからなる混合粉末などが用いられる。そして、ここで用いられる周期律表Ⅱa族元素粉末としては、Be, Sr, Mg, Ba, Raの各元素の炭酸塩粉末、酸化物粉末、塩化物粉末、硫化物粉末、フッ化物粉末等の化合物粉末あるいは合金粉末などである。また、周期律表Ⅱa族元素粉末としては、Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luの各元素の酸化物粉末、炭酸塩粉末、塩化物粉末、硫化物粉末、フッ化物粉末等の化合物粉末あるいは合金粉末などが用いられる。さらに、酸化物粉末には、CuO, Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>3</sub>O, Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub>などが用いられる。

ースウェーピング装置Bを用いて行なう縮径加工であって、この縮径加工により複合体3は第2図の2点鎖線に示すように縮径されて線材13となる。なお、この縮径時には、複合体3を先の縮径加工とは反対側から縮径する。即ち、第1図に示す縮径加工において複合体3の一端側から他端側に向けて縮径加工を施したならば、第2図に示す縮径加工においては線材13の他端側から一端側に向けて縮径加工を施す。このように交互に縮径加工すると、線材13内の圧粉成形体からなる芯線を2つの方向から圧密するために芯線の圧密度をさらに向上させることができる。なお、複合体に対する縮径加工は、1回毎に交互の方向から行なってもよいし、任意の回数毎に交互に行なってもよい。

このようにして第1図と第2図に示す縮径加工を繰り返し行なって複合体3を所望の線径まで縮径したならば、縮径後の線材13から外側の金属シースとなっているパイプ部分を除去し、これにより芯線部分を露出させる。ここでの金属シース

たが、折曲のおそれが少ない場合は切削加工を行なって金属シースを除去する方法と金属シースを化学的に除去する方法とを併用してもよい。

次いで、このようにして露出せしめられた芯線に対して最終熱処理を施す。ここでの最終熱処理は、850～920℃の範囲の処理温度で、1～100時間程度加熱する条件で行なわれる。処理温度が850℃未満では、低過ぎるために熱処理に長時間を要するうえに芯線の焼結密度を十分に向上させることができず、処理温度が920℃を越えたと、高過ぎて、芯線中の結晶粒の粒形が柱状になり易いため、結晶間の隙間が多くなり、これもまた焼結体の焼結密度を十分に向上させることができない不都合が生じる。そして、この最終熱処理における処理雰囲気は、通常、酸素雰囲気とされるが、必要に応じて酸素雰囲気とS、Se、Te、Poなどの周期律表Ⅵb族元素やF、Cl、Br等の周期律表Ⅶ族元素のガスあるいはHe、Ne、Ar、Kr、Xe、Rnなどの不活性ガスを混合した混合ガス雰囲気とすることもできる。熱処理雰囲気中の

の除去には、例えば酸あるいはアルカリの水溶液などの処理液中に複合体を浸漬させ、金属シースのみを上記処理液中に溶解させる化学的な方法などが用いられる。この方法には、金属シースに銅、銀あるいはこれらの合金を用いた場合、処理液として希硝酸あるいは硝酸-エタノール混液などが用いられ、金属シースにアルミニウムを用いた場合、処理液として苛性ソーダなどが用いられ、金属シースにステンレスを用いた場合、処理液として王水などが用いられるが、シース材料と処理液との組み合わせはこれらに限定されるものではない。そして、このような除去操作の後には、速やかに芯線の表面に水洗処理あるいは中和処理を行なって処理液の芯線などへの影響を排除することが望ましい。なお、上記金属シースの除去には、他に切削加工を用いる方法も考えられるが、この切削加工を用いると、芯線が細径の場合、除去操作時に折れ曲がってしまうなどの不都合を生じることがある。このため、この例では、芯線に上記不都合が生じにくい上記の化学的な方法を採用し

酸素および酸素以外の各元素は、いずれも超電導体の構成元素となり、超電導体の超電導特性の向上に寄与するものとなる。また、最終熱処理では、昇温後に徐冷してもよく、その場合には徐冷の途中に400～600℃の温度範囲で所定時間保持する処理を行なって酸化物超電導体の結晶構造が正方晶から斜方晶に変態することを促進すれば、芯線に良好な超電導特性を示す超電導体を効率よく生成させることができる。

この製造方法によれば、最終熱処理の処理温度の上限を920℃としたので、上記芯線中の結晶粒の粒形を球状で成長させることができ、結晶間の隙間を少なくできることから、芯線中の各元素どうしによる固相反応を促進させ、芯線全線に互って均一に例えばA-B-Cu-O系の超電導体を生成させることができるとともに、最終熱処理を線材13からシース部分を削いで露出させた芯線に対して行なうようにしたので、芯線の表面全体からその内部に酸素元素を効率よく拡散させることができることから、芯線全線に互って生成された超

電導体の超電導特性をさらに向上させることができる。したがって、この製造方法によれば、例えば高い臨界電流密度( $J_c$ )値を示す酸化物超電導線材を製造することができる。

なお、この酸化物超電導線材には、必要に応じてコーティング処理を施して保護コート層を形成することもできる。この保護コート層の形成材料としては、例えば銅、鉛等の低融点金属、あるいは半田等の合金などが好適に用いられる。そして、この保護コート層の形成方法としては、例えば電気メッキ、溶融メッキ、半田メッキなどの方法が好適に用いられる。また、他の方法として、上記低融点金属の粉末あるいは上記合金粉末を酸化物超電導線材の表面に所定の厚さで付着させたのち上記粉末を焼結させる方法も用いることができる。このようにして保護コート層を形成すれば、例えば超電導体から酸素元素の散逸あるいは超電導体への水分の付着などを確実に防止できるので、酸化物超電導線材の良好な超電導特性を長期間に亘って安定化させることができる。

線材となるまで冷間で鍛造しつつ段階的に縮径加工した。そして、1回の縮径加工における減面率を約20%に設定し、加工速度を1mm/分とした。次いで、この線材を硝酸-エタノール混液中に浸漬させて銀製のシース部分を溶解除去して芯線を露出させた。

次に、この芯線に対し、酸素雰囲気中で890℃で、24時間加熱する最終熱処理を施したのち、-100℃/時間で室温まで徐冷して酸化物超電導線材を製造した(実施例1)。また、最終熱処理の処理温度を910℃、920℃にそれぞれ設定した他は、実施例1と同様にして酸化物超電導線材を製造した(実施例2、3)。

これに対して、最終熱処理の処理温度を930℃で、950℃にそれぞれ設定した他は、実施例1と同様にして酸化物超電導線材を製造した(比較例1、2)。

これら実施例1~3および比較例1、2について、それぞれ芯線部分の熱処理後の圧密度と線材の77Kにおける臨界電流密度( $J_c$ )値を測定し、

また、上記の例では、複合体3に対する縮径加工としてロータリースウェーjing加工法を用いた構成としたが、縮径加工には通常のスウェーjing加工等の鍛造法を用いることもできる。

#### (実施例)

組成比がY:Ba:Ca=1:2:3となるように、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末とBaCO<sub>3</sub>粉末とCaO粉末を混合して出発材料を得た。次いで、この出発材料を酸素気流中で、900℃で、24時間加熱して仮焼成材料粉末を得、次いで仮焼成材料をボールミルにより粉砕し、内径7mmのゴムチューブ内に充填したうえで、成形圧力を2ton/cm<sup>2</sup>としたラバープレスを行ない、次いで酸素気流中で、900℃で、24時間加熱する焼成処理を行なった。このような粉砕、圧粉、焼成からなる一連の処理を3回繰り返して行なうことで外径6.9mmの焼結体を得た。

次に、この焼結体を外径10mm、内径7mmの銀製のパイプ内に収容して複合体とした。次に、第1図および第2図に示したロータリースウェーjing装置を用いて、上記複合体を線径1.6mmの

その結果を第1表および第2表に示した。なお、圧密度は理論密度に対する百分率として示した。

第1表

	実施例		
	1	2	3
芯線の圧密度(%)	85%以上	85%以上	90%以上
$J_c$ 値 (A/cm <sup>2</sup> )	約11000	約11000	10000以下

第2表

	比較例	
	1	2
芯線の圧密度(%)	85%以下	80%以下
$J_c$ 値 (A/cm <sup>2</sup> )	約300以下	約150以下

以上のことから、本発明を実施して製造された酸化物超電導線材は、920℃を超える温度で最終熱処理した酸化物超電導線材に比べて、芯線部分の圧密度が格段に向上し、かつ臨界電流密度が極めて高い値を示す超電導特性のよいものであることがわかる。

〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明の製造方法によれば、最終熱処理の処理温度の上限を920℃としたので、上記芯線中の結晶粒の粒形を球状で成長させることができ、結晶間の隙間を少なくできることから、芯線中の各元素どうしによる固相反応を促進させ、芯線全線に亘って均一に例えばA-B-Cu-O系の超電導体を生成させることができるとともに、最終熱処理を線材からシース部分を剥いで露出させた芯線に対して行なうようにしたので、芯線の表面全体からその内部に酸素元素を効率よく拡散させることができることから、芯線全線に亘って生成された超電導体の超電導特性をさらに向上させることができる。したがって、この製造方法によれば、超電導マグネットコイルや電力輸送用等に使用可能な例えば高いJc値を示す酸化物超電導線材を製造できる。

4. 図面の簡単な説明

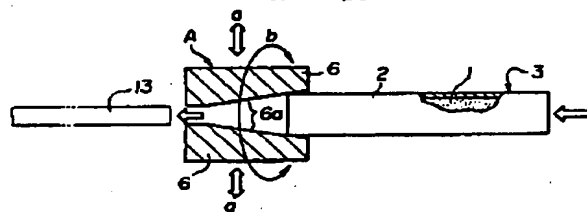
第1図および第2図は、本発明を実施する上で縮径加工として好適に用いられるロータリースウェー

ーシング加工を説明するためのもので、第1図は複合体に対する縮径加工を説明するための概略構成図、第2図は第1図の縮径加工に続けて行なわれる縮径加工を説明するための概略構成図である。

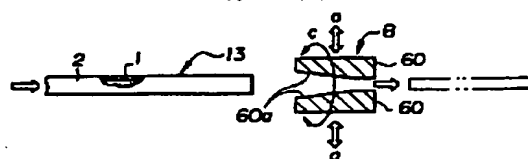
1…焼結体、2…パイプ(管体)、3…複合体、  
13…線材。

出願人 藤倉電線株式会社

第1図



第2図



第1頁の続き

②発明者 久 米

②発明者 後 藤

篤

謙 次

東京都江東区木場1丁目5番1号 藤倉電線株式会社内

東京都江東区木場1丁目5番1号 藤倉電線株式会社内